

Rec'd PCT/PTO 12 JAN 2005

PCT/R 03/01354

RO/KR 08.07.2003

REC'D 29 JUL 2003

WIPO

PCT

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

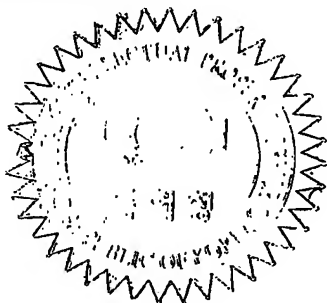
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0041376
Application Number

출원년월일 : 2002년 07월 15일
Date of Application JUL 15, 2002

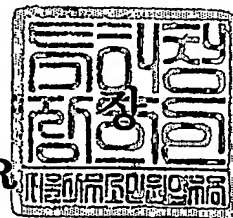
출원인 : 한화석유화학 주식회사
Applicant(s) HANWHA CHEMICAL CORPORATION



2003 년 06 월 24 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.07.15
【발명의 명칭】	금속산화물 초미립자의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Method for preparing fine metal oxide particles
【출원인】	
【명칭】	한화석유화학 주식회사
【출원인코드】	1-1998-112962-9
【대리인】	
【성명】	이철
【대리인코드】	9-1998-000351-1
【포괄위임등록번호】	1999-002510-3
【대리인】	
【성명】	이인실
【대리인코드】	9-1998-000349-5
【포괄위임등록번호】	1999-002512-8
【대리인】	
【성명】	염승윤
【대리인코드】	9-1998-000397-9
【포괄위임등록번호】	1999-002511-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	명완재
【성명의 영문표기】	MYEONG,Wan Jae
【주민등록번호】	610110-1464512
【우편번호】	305-720
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 152-1번지, 대림두레아파트 108동 305호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	백진수
【성명의 영문표기】	BALK,Jin Soo
【주민등록번호】	630130-1261916

【우편번호】	302-744
【주소】	대전광역시 서구 삼천동 986번지 가람아파트 6동 503호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박세웅
【성명의 영문표기】	PARK, Se Woong
【주민등록번호】	670117-1057037
【우편번호】	305-751
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 311동 205호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정창모
【성명의 영문표기】	CHUNG, Chang Mo
【주민등록번호】	681019-1405312
【우편번호】	305-721
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 153, 럭키하나아파트 106동 1003호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	송규호
【성명의 영문표기】	SONG, Kyu Ho
【주민등록번호】	730506-1711111
【우편번호】	305-720
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 152-1번지 대림두레아파트 110동 105호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이철 (인) 대리인 이인실 (인) 대리인 염승윤 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	18 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원

1020020041376

출력 일자: 2003/6/25

【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	8	항	365,000	원
【합계】	394,000			원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통			

【요약서】**【요약】**

본 발명은 250 내지 700℃의 반응온도 및 180 내지 550bar의 반응압력하, 연속반응기를 이용하여 예비가열 및 예비가압된 순수(deionized water), 전체 반응물에 대해 0.01 내지 20중량%의 금속염을 포함하는 적어도 1종의 금속질산염 수용액, 및 암모니아 함유 유체를 0.01초 내지 10분 동안 연속반응시키고, 상기 반응기로부터 금속산화물을 분리하는 금속산화물 초미립자의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 따라 나노 크기의 초미립자 금속산화물의 합성과 동시에 부생성물인 질소화합물을 분해하여 합성 공정의 배출액 중에서 질소화합물의 양을 획기적으로 저감시켜 우수한 품질, 환경친화성 및 경제성을 모두 충족시킬 수 있다.

【색인어】

초임계, 수열 합성, 연속반응, 순수, 금속질산염, 암모니아, 금속산화물 초미립자

【명세서】

【발명의 명칭】

금속산화물 초미립자의 제조방법{Method for preparing fine metal oxide particles}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

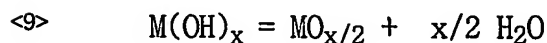
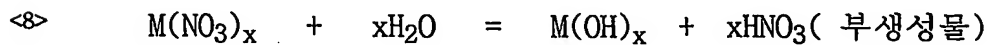
- <1> 본 발명은 금속산화물 초미립자의 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 구체적으로는 순수(deionized water), 적어도 1종의 금속질산염 수용액, 및 암모니아 함유 유체를 초임계수 또는 이에 근접한 조건하에서 연속반응시켜 금속산화물 초미립자를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <2> 초미립자는 일반적으로 100nm 이하의 입자크기를 갖는 것으로, 초미립자 금속 산화물은 웨이퍼 연마용 CMP(chemical mechanical polishing) 슬러리 등의 연마제 분야, 자외선차단성 크림 등의 화장품/의약 분야, 화학반응용 촉매분야, 기타 코팅, 마그네틱, 전자 소자, 광학소자 등의 분야에 광범위하게 사용되고 있으며, 향후에는 차세대 나노기술, 환경/에너지 기술, 바이오 기술 등의 핵심 기반 역할을 수행할 것으로 기대되고 있다.
- <3> 한편, 금속 산화물의 초미립자 입자를 제조할 수 있는 방법에는 반응이 진행되는 상(phase)에 따라, 기상법, 액상법, 및 고상법이 있다.
- <4> 기상법은 금속이나 금속 전구체를 기화시킨 후 산소 등과 반응시키는 것으로 기화시키는 방법이나 반응시키는 방법에 따라, 화염연소 분해법(flame combustion

pyrolysis), 레이저 기화법, 플라즈마 기화법, 스프레이 열분해법 등이 있다. 이 기술은 공정이 간단하며, 균일하고 미세한 입자를 얻을 수 있는 장점이 있으나, 제조시 사용 에너지가 높고, 장치가 고가인 반면 생산성이 낮아 비경제적이다.

<5> 고상법은 소성법, 기계화학적 합성법 등이 있고, 소성법은 전통적인 무기 입자 제조법으로, 전구체를 고온의 로(furnace)에서 장시간 열분해, 산화시켜 금속산화물을 제조한 후, 장시간 결정화시키고, 다시 미세 입자로 파쇄시키는 방법이다. 상기 방법은 공정이 간단하나 불순물 혼입이 용이하고, 고온에서 장시간 반응시켜야 하는 단점이 있다. 한편, 기계화학적 합성법은 고속으로 고에너지의 기계적 자극에 의해 표면 금속 전구체 표면을 활성화시켜 반응시키는 방법으로, 밀링(milling) 과정에서 용기(Vial)로부터의 불순물 혼입이 있으며, 반응시간이 길고 소성이 필요한 단점이 있다.

<6> 액상법은 수열 합성법, 졸겔법, 마이크로 에멀전법 등이 있다. 마이크로 에멀전법은 계면활성제/금속 전구체 혼합물을 마이셀(micelle) 내에서 반응시켜 생성물을 침전시키는 방법으로, 균일한 크기의 입자 생성이 가능하나, 마이셀 중에서 반응기 역할을 하는 마이셀 농도가 매우 적어 폐액 발생이 높고, 생산성이 저하되며, 계면활성제가 고가이고, 소성이 필요한 단점이 있다. 또한, 졸겔법은 주로 TiO_2 제조시에 이용되는 것으로, 균일한 미세 입자를 제조할 수 있으나, 대량생산이 곤란한 문제가 있다. 한편, 액상법 중에서 가장 널리 이용되고 있는 수열 합성법은 물을 매체 또는 반응물로 사용하여 가열 합성하는 방법인데, 사용된 온도와 압력은 크게 높지 않으나, 얻어진 입자의 크기가 크고, 입도 분포가 넓으며, 특히, 원료가 질산염, 황산염, 염산염 등인 경우에는 다른 액상법과 마찬가지로 폐산이 발생하는 문제점이 있다.

<7> 수열 합성법의 일종인 초임계 수열 합성법은 일본의 아지리 등에 의해 많이 연구되었고, Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 39, 4901-4907(2000)에 총설로 소개되어 있는데, 수용성 금속염을 초임계수(온도 $\geq 374^{\circ}\text{C}$ & 압력 $\geq 221.2\text{bar}$)의 조건에서 반응시켜 나노 크기의 초미립자를 쉽게 얻을 수 있는 것으로 알려져 있으나, 하기 식에 표시한 바와 같이 통상의 수열법에서와 같이 폐산이 부생하는 문제점이 있다.



<10> (여기서, M은 금속이다.)

<11> 한편, 초임계 수열합성법과 관련된 특허는 다음과 같다.

<12> 국제공개특허 W087/04421호에서는 초임계 수열합성 공정의 배치(batch)식과 미국특허 제5,635,154호에서는 초임계 수열합성 공정의 연속식을 개시하고 있으며, 배치식은 수십분 이상의 비교적 장시간 동안 반응시키기 때문에 입경 조절이 어렵고, 입도 분포가 넓은 반면, 연속식은 0.1초 내지 수분 이내의 단시간 내에 반응이 일어나며, 소성이 필요 없고, 생성물의 순도가 높으며, 결정화도와 크기 조절이 용이하다는 장점이 있다.

<13> 미국특허 제5,433,878호, 제5,480,630호, 및 제5,635,154호는 연속식 튜브 반응기에서 200°C 이상의 온도, 250 내지 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력에서 1 내지 10분 동안 금속염을 분해 반응시켜 미세 금속 산화물 입자를 얻는 방법을 개시하고 있으나, 부생하는 폐산의 처리 문제를 해결하지 못하고 있다.

<14> 현재, 상기한 바와 같은 제조 공정에서 부생하는 물질 중 질소함량이 환경 관련 법률에 의해 엄격히 규제되고 있고, 이를 위해 별도의 처리 방법이 요구되고 있어 발생한 질소화합물을 처리하는 기술에 대한 연구가 광범위하게 수행되고 있다.

<15> 예를 들면, 일본 공개특허 제2001-198449호에서는 질소화합물을 함유하는 피반응물을 물과 초임계 또는 아임계 상태에서 수열 반응시키고, 반응물에서 촉매 저해 물질을 제거한 후, 발생된 암모니아 또는 N_2O 를 특수한 촉매를 사용하여 분해시키는 방법을 개시하고 있다. 한편, Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 37, pp.2547-2557(1997)에서는 초임계수에서 질산염과 암모니아의 분해 반응이 450 내지 530℃, 300bar의 압력 근처에서 일어나며, J. Korean Ind. Eng. Chem. Vol.11, No. 4, pp.432-438에서는 질소 함유 폐수를 초임계수에서 산화 반응시키면 암모늄 이온과 질산이온 사이에서 탈질 반응이 일어남을 확인하였다. 이외에도 발생한 질소화합물을 분해, 처리하는 방법으로 생물학적 분해, 촉매 분해 등의 다양한 방법이 제시되고 있으나, 초미립자 금속산화물을 제조하는 동시에 부생하는 질소화합물을 동일 반응기내에서 처리하는 기술은 아직 개발된 바 없다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<16> 이에 본 발명에서는 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 금속산화물 초미립자를 제조하는 동시에 부생하는 질소화합물을 제거할 수 있는 방법에 관한 광범위한 연구를 수행한 결과, 초임계수 조건하에서 순수, 적어도 1종의 금속질산염 수용액, 및 암모니아 함유 유체를 연속반응시켜 금속산화물 초미립자를 합성하는 동시에 부생하는 질소화합물을 반응기내에서 고효율로 분해할 수 있음을 확인할 수 있었고, 이를 기초로 하여 본 발명을 완성하였다.

<17> 따라서, 본 발명의 목적은 나노 크기의 초미립자 금속산화물 입자 합성과 동시에 부산물을 분해하여 합성 공정의 배출액 중의 질소화합물 양을 획기적으로 저감시켜 우수한 품질, 환경친화성 및 경제성을 동시에 충족시키는 금속산화물 초미립자의 제조방법을 제공하는데 있다.

<18> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 금속산화물 초미립자의 제조방법은 250 내지 700℃의 반응온도 및 180 내지 550bar의 반응압력하, 연속반응기를 이용하여 예비가열 및 예비가압된 순수(deionized water), 전체 반응물에 대해 0.01 내지 20중량%의 금속염을 포함하는 적어도 1종의 금속질산염 수용액, 및 암모니아 함유 유체를 0.01초 내지 10분 동안 연속반응시키고, 상기 반응기로부터 금속산화물을 분리하는 것으로 이루어진다.

【발명의 구성 및 작용】

<19> 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

<20> 본 발명은 초임계수 조건하에서 연속반응기를 이용하여 순수, 적어도 1종의 금속질산염 수용액, 및 암모니아 함유 유체를 연속반응시켜 1 내지 1000nm크기의 초미립자를 합성함과 동시에 부생하는 질소화합물을 동일 반응기에서 분해하여 합성 공정의 배출액 중의 질소화합물 양을 획기적으로 저감시킬 수 있는 금속산화물 초미립자의 제조방법에 관한 것이다.

<21> 본 발명의 금속질산염 수용액의 금속은 수용성이면 특별한 제한이 없으며, 사용된 금속은 IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB, VIIB, VIIIB, VIII족과 란타니드(Lanthanides)와 악티니드(Actinides)계를 포함하는 전이금속 및 이들의 조합으로

이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고, 좀 더 구체적으로는, 세륨, 아연, 코발트, 니켈, 구리, 철, 알루미늄, 티탄, 바륨, 및 망간으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<22> 본 발명에 따르면 금속질산염 수용액 중의 금속염의 농도는 특별히 제한되지는 않으나, 최종 혼합 후 반응액 중의 금속염 농도가 0.01 내지 20중량%이고, 바람직하게는 0.05 내지 10중량%이다. 상기 금속염 농도가 0.01중량% 미만이면 농도가 너무 묽어 경제성이 떨어지며, 20중량%를 초과하면 농도가 너무 진하여 합성액의 점도가 높아 흐름이 원활하지 못하고, 품질에 영향을 줄 수 있다.

<23> 본 발명에 따르면 암모니아 함유 유체는 암모니아수, 암모니아 또는 암모늄 카바메이트 등의 암모늄염 수용액 등이고, 그 농도는 최종 혼합 후 반응액 중의 금속질산염에서 부생되는 질소화합물에 대하여 0.5 내지 3.0의 몰비이고, 바람직하게는 0.8 내지 2.0이 몰비이다. 상기 질소화합물에 대한 암모니아의 몰비가 0.5 미만이면 질소화합물의 분해가 충분히 이루어지지 않으며, 3.0을 초과하면 배출액 중의 암모니아 성분이 지나치게 높은 문제점이 있다.

<24> 본 발명에 따르면 상기 반응은 250℃ 이상의 반응온도, 180bar 이상의 반응압력의 초임계수 조건하에서 수행되고, 250 내지 700℃의 반응온도 및 180 내지 550bar의 반응압력하, 바람직하게는 300 내지 550℃의 반응온도 및 200 내지 400bar의 반응압력하에서 수행된다. 상기 반응온도가 250℃ 미만 또는 반응압력이 180bar 미만이 되면 합성되는 입자의 크기가 커질 뿐만 아니라, 부생하는 질소화합물의 분해가 충분하지 않다. 또한, 온도와 압력이 지나치게 높으면, 경제성이 저하되며, 금속미립자의 재용해 등이 일어날 수 있으나, 완전 혼합이 짧은 시간 내에 일어날수록 입자 크기가 균일하므로, 원하

는 입자 분포에 맞추어 혼합기를 설계하고, 온도와 압력을 유체의 주입속도, 주입위치, 주입 농도 등과 함께 적절하게 조절해야 한다.

<25> 본 발명에서 사용된 반응기는 합성 및 부생 질소화합물의 분해시간이 짧기 때문에 반응시간이 긴 배치형, 세미-배치(semi-batch)형보다는 반응시간을 짧게 조절할 수 있는 연속식 반응기가 바람직하며, 그 중에서도 튜브(tube) 타입 반응기가 더욱 바람직하다. 반응 시간은 경우에 따라 다르나, 0.01초 내지 10분, 바람직하게는 0.1초 내지 2분이다.

<26> 본 발명에 따르면 순수는 일정 온도 이상, 일정 압력 이상으로 가압 및 가열시켜, 금속질산염 수용액 및 암모니아 함유 유체와 혼합시에 최종적으로 초미립자 금속산화물 합성 반응이 일어날 수 있을 정도로 충분한 압력 및 온도를 제공할 수 있도록 하는 것이 바람직하며, 이때 순수와 암모니아 함유 유체를 먼저 혼합하여 예비가열 및/또는 예비가압시킨 후, 상기 적어도 1종의 금속질산염 수용액과 반응시킬 수 있고, 상기 순수와 적어도 1종의 금속질산염 수용액을 먼저 혼합하여 예비가열 및/또는 예비가압시킨 후, 상기 암모니아 함유 유체와 반응시키는 것도 가능하다.

<27> 또한, 1종 이상의 금속질산염 수용액을 각각 또는 함께 가열 또는 가압하는 경우에 최종 혼합시 압력이 180bar 이상이 되도록 하는 것이 바람직하나, 온도는 금속질산염의 종류에 따라 다르며, 가열하지 않을 수도 있으며, 바람직하게는 금속질산염의 가수분해 반응이 일어나지 않는 온도까지 가열한다. 혼합되기 전에 금속질산염의 가수분해 반응이 일어나면 금속의 종류에 따라 졸(sol)이나 겔(gel)의 생성에 의한 점도의 증가로 운전이 어려워지며, 입자의 크기가 커질 수 있으므로 바람직하지 않다. 단일금속산화물이 아닌

경우에는 그에 필요한 다른 금속 수용액을 각각 또는 함께 가압 또는 필요에 따라 가열하여 혼합해야 한다.

<28> 한편, 최종 생성 입자의 크기, 형상, 물성 등을 조절하거나 합성 속도 등을 조절하기 위해 필요에 따라 금속질산염 대비 물비로 0.1 내지 20의 수산화칼륨 등의 알칼리 또는 황산 등의 산성 용액이 본 발명에 따른 반응 전 또는 반응 중에 첨가될 수 있고, 필요에 따라 금속질산염 대비 물비로 0.1 내지 20의 수소 등의 환원제나 산소, 과산화수소 등의 산화제가 첨가되는 공정이 반응 전 또는 반응 중에 첨가될 수 있다.

<29> 또한, 상기 합성된 초미립자 금속산화물을 적절한 용도로 사용하기 위해 상기 초미립자 금속산화물의 슬러리를 냉각하고, 슬러리로부터 금속산화물 입자를 농축, 분리하고, 건조하는 공정을 포함할 수도 있다. 냉각 방법은 열교환기 등 일반적인 방법을 사용할 수 있으며, 농축, 분리 방법은 원심 분리(Centrifuge), 여과(Filtration) 등의 방법, 건조는 오븐 건조, 냉동 건조, 스프레이 건조(Spray Drying) 등의 방법을 사용할 수 있고, 고온, 고압 상태에서 바로 분사하여 분리와 건조를 동시에 하는 것도 가능하다. 필요한 경우에 세척 공정을 추가할 수도 있다.

<30> 본 발명에 따라 합성되는 초미립자 금속산화물은 IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB, VIIB족 그리고 VIII족과 란타니드와 악티니드계를 포함하는 전이금속 중에서 1종 이상의 금속질산염 단독 또는 여러 종으로부터 합성될 수 있는 단일 금속산화물, 복합금속산화물 또는 다른 금속화합물이 도핑된 금속산화물 등 모두를 포함하고, 예를 들면 산화세륨(CeO_2), 산화아연(ZnO), 바륨티탄산(BaTiO_3), 산화철(Fe_2O_3), 산화구리(CuO), 산화코발트(Co_3O_4), 산화니켈(NiO), 산화망간(Mn_2O_3), 보에마이트(AlOOH), 바륨 헥사페라이트($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}$

$2O_3$), 리튬코발트산화물, 리튬망간산화물, 리튬니켈산화물 등이다.

<31> 본 발명에 따라 얻어진 금속산화물 초미립자의 크기는 1 내지 1000nm, 더욱 바람직하게는 5 내지 500nm이었고, 상기 입자의 크기가 1nm미만이며 다루기 어렵고, 입자간의 엉킴(aggregation)이 과도하게 커져 1차 또는 2차 입자 크기가 증가할 수 있으며, 1000nm을 초과하면, 초미립자로의 특성이 현저히 감소하게 된다.

<32> 이하 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

<33> 실시예 1

<34> 순수를 분당 60g씩 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 주입하고, 가열 및 가압하여 300bar, 510℃로 예비가열하였다. 2.8중량% 질산세륨 수용액($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)을 분당 5g씩 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 300bar로 가압하였다. 질산세륨에서 부생되는 질산에 대한 몰비가 0.9인 암모니아 수용액을 분당 5g씩 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 300bar로 가압하였다. 질산세륨 수용액과 암모니아수 및 예비가열된 순수를 가압 상태로 혼합기에서 혼합하여 온도를 425℃로 유지하면서 반응시켰다. 반응시간은 7.2초로 조절하였다. 반응되어 생성되는 슬러리를 냉각하고, 입자를 원심분리, 건조하여 XRD 및 SEM으로 분석한 결과 생성된 입자는 팔면체 구조의 잘 발달된 결정으로 평균 결정 크기 40nm의 산화세륨이었다. 입자를 제외한 배출액을 IC(Ion Chromatograph)로 분석한 결과, NO_3^- 농도 180ppm, NO_2^- 농도 2.2ppm, 및 NH_4^+ 농도 15ppm으로 나타났다. 이로부터 주입시킨 산화세륨으로부터 발생하는 질산이온(857ppm)의 약 79%가 분해되었고, 주입시킨 암모니아 이온(211ppm)의 약 93%가 분해되었음을 확인할 수 있었다.

<35> 실시예 2

<36> 암모니아수 중의 암모니아 농도가 질산세륨에서 부생되는 질산에 대해 1.1의 몰비인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 반응되어 생성되는 슬러리를 냉각하고, 입자를 원심분리, 건조하여 XRD 및 SEM으로 분석한 결과 생성된 입자는 팔면체 구조의 잘 발달된 결정으로 평균 결정 크기 40nm의 산화세륨이었다. 입자를 제외한 배출 용액을 IC로 분석한 결과, NO_3^- 농도 50ppm, NO_2^- 농도 20ppm, 및 NH_4^+ 농도가 35ppm으로, 주입시킨 산화세륨으로부터 발생하는 질산이온의 약 92%가 분해되었고, 주입시킨 암모니아 이온의 약 86%가 분해되었음을 확인할 수 있었다.

<37> 실시예 3

<38> 암모니아수 중의 암모니아 농도가 질산세륨에서 부생되는 질산에 대해 1.5의 몰비인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 반응되어 생성되는 슬러리를 냉각하고, 입자를 원심분리, 건조하여 XRD 및 SEM으로 분석한 결과 생성된 입자는 팔면체 구조의 잘 발달된 결정으로 평균 결정 크기 40nm의 산화세륨이었다. 입자를 제외한 배출 용액을 IC로 분석한 결과, NO_3^- 농도 72ppm, NO_2^- 농도 15ppm, 및 NH_4^+ 농도 40ppm으로, 주입시킨 산화세륨으로부터 발생하는 질산이온의 약 90%가 분해되었고, 주입시킨 암모니아 이온의 약 89%가 분해되었음을 확인할 수 있었다.

<39> 비교예 1

<40> 암모니아수를 주입하지 않고, 질산세륨 수용액을 분당 10g씩 주입한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 반응되어 생성되는 슬러리를 냉각하고, 입자를 원심분리, 건조하여 XRD 및 SEM으로 분석한 결과 생성된 입자는 팔면체 구조의 잘 발달

된 결정으로 평균 결정 크기 40nm의 산화세륨이었다. 입자를 제외한 배출액을 IC로 분석한 결과, NO_3^- 농도가 1700ppm으로 나타나, 부생 질산이온이 전혀 분해되지 않은 것으로 확인되었다.

<41> 실시예 4-19

<42> 순수를 분당 80g씩 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 주입, 가열 및 가압하고, 질산세륨 수용액을 상온에서 분당 4g씩 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 가압한 후, 암모니아 농도가 질산세륨에서 부생되는 질산에 대해 몰비로서 1.1인 암모니아수를 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 가압하였다. 질산세륨 수용액과 암모니아수 및 예비가열된 순수를 가압 상태로 혼합기에서 함께 혼합하여 미리 정해진 온도를 유지하면서 반응시켰다. 최종 혼합 후의 온도, 압력, 질산세륨 농도, 반응기 부피를 변경하면서 반응시켰으며, 반응시간은 1 내지 20초였다. 반응되어 생성되는 슬러리를 냉각하고, 입자를 원심분리, 건조하여 XRD 및 SEM으로 분석하였다. 입자를 제외한 용액을 IC로 분석하여 NO_3^- 농도, NO_2^- 농도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 생성된 산화세륨의 입자 크기(XRD 평균)는 33.13 내지 64.55nm, 분해율((주입치-배출치)/주입치 x 100)은 조건에 따라 약간씩 변화하지만 66.7 내지 96.3중량%를 나타내었다.

<43>

【표 1】

	온도(℃)	압력(bar)	농도 (중량%)	반응기 (cm ³)	결정크기 (nm)	질산 (ppm)	아질산 (ppm)	분해율 (%)
실시예 4	425	300	1.5	4.4	46.88	338.9	8.9	94.6
실시예 5	385	300	1.5	4.4	64.55	1410.0	3.6	78.0
실시예 6	385	230	1.5	4.4	58.77	658.7	0.0	89.7
실시예 7	425	230	1.5	4.4	44.05	1010.0	9.5	84.1
실시예 8	425	300	0.5	4.4	43.20	274.6	4.1	87.0
실시예 9	385	300	0.5	4.4	59.33	712.0	1.4	66.7
실시예 10	385	230	0.5	4.4	39.57	570.4	2.4	73.3
실시예 11	425	230	0.5	4.4	35.95	340.2	5.7	83.9
실시예 12	385	300	0.5	62.74	53.96	451.9	0.0	78.9
실시예 13	425	300	0.5	62.74	50.20	31.8	47.4	96.3
실시예 14	385	230	0.5	62.74	33.13	302.3	2.3	85.8
실시예 15	425	230	0.5	62.74	57.83	126.7	69.6	90.8
실시예 16	385	300	1.5	62.74	63.29	1658.7	6.6	74.1
실시예 17	385	230	1.5	62.74	59.62	1134.2	3.7	82.3
실시예 18	425	230	1.5	62.74	34.30	319.8	18.8	94.7
실시예 19	425	300	1.5	62.74	53.64	784.4	19.5	87.5

<44> 실시예 20

<45> 질산아연 수용액($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 상온에서 분당 5g씩 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 가압하였다. 암모니아 수용액을 분당 60g씩 1/4인치 튜브를 통해 가열, 가압하고, 가압된 질산아연과 혼합 후 온도가 400℃, 300bar가 되도록 하였다. 혼합 후 각각의 농도는 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.05몰, 암모니아 0.11몰이었다. 반응시간은 30초가 되도록 반응기 부피를 조절하였다. 반응되어 생성되는 슬러리를 냉각하고, 입자를 원심분리, 건조하여 XRD 및 SEM으로 분석한 결과, 생성된 ZnO는 짧은 막대모양 결정으로 길이는 약 80nm이었다. 입자를 제외한 용액을 IC로 분석한 결과, NO_3^- 농도는 351ppm, NO_2^- 농도는 21ppm으로 나타나 주입된 원료에서 부생된 질산의 94.9%가 분해되었음을 확인할 수 있었다.

<46> 실시예 21

<47> 질산코발트 수용액($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 상온에서 분당 5g씩 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 가압하고, 수산화리튬 수용액($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)을 상온에서 분당 5g씩 1/4인치 튜브를 통해 가압하였다. 이 두 수용액을 먼저 1단계 혼합한 후 여기에 가열, 가압된 순수를 분당 60g씩 주입, 혼합하여 반응 온도가 400°C , 300bar가 되도록 하였다. 산화반응을 원활히 하기 위해 순수에 과산화수소를 미리 혼합하여 가열, 가압하여 사용하였다. 여기에 다시 암모니아 수용액을 분당 5g씩 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 가압하여 2단계 혼합하였다. 최종 혼합 후의 각각의 농도는 LiOH 0.4몰, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ 0.01몰, 과산화수소 0.07몰, 암모니아 0.033몰이었다. 반응 시간은 1분이 되도록 반응기 부피를 조절하였다. 반응 후 생성되는 슬러리를 냉각하고, 입자를 원심분리, 건조하여 XRD 및 SEM으로 분석한 결과, 생성된 LiCoO_2 는 팔각의 판상 구조로 잘 발달된 결정으로 평균 직경이 약 55nm이었다. 입자를 제외한 용액을 IC로 분석한 결과, NO_3^- 농도는 72ppm, NO_2^- 농도는 18ppm으로 나타나 주입된 원료에서 부생된 질산의 95.2%가 분해되었음을 확인할 수 있었다.

<48> 실시예 22

<49> 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)과 질산바륨($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) 수용액을 혼합하여 상온에서 분당 5g씩 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 가압하고, 수산화칼륨(KOH) 수용액을 상온에서 분당 5g씩 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 가압하였다. 순수를 가열, 가압하고, 분당 30g씩 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 가열, 가압하였다. 이상 3종의 가압유체를 1단계 혼합하였다. 1단계 혼합 후 온도는 200°C , 압력은 300bar가 되도록 순수의 온도와 유량을 조절하였다. 1단계 혼합후 바로 아래 부분에서 가열, 가압된 암모니아 수용액을 분당 30g씩 주입하여 2단계 혼합하였다. 최종 혼합 후 온도는 400°C , 압력은 300bar가 되도록 조절하였다. 최종 혼합 후, 반응액 중의 각 성분의 농도는 질산철 0.02몰, 질산바륨 0.04몰, 수산화칼륨

0.56몰, 암모니아수 0.154몰이었다. 반응기 체류시간은 1분이 되도록 반응기 부피를 조절하였다. 반응되어 생성되는 슬러리를 냉각하고, 입자를 원심분리, 건조하여 XRD 및 SEM으로 분석한 결과, 생성된 입자는 바륨 헥사페라이트($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$)이었고, 얇은 육각 판상 구조의 잘 발달된 결정으로 평균 직경이 약 160nm이었다. 입자를 제외한 용액을 IC로 분석한 결과, NO_3^- 농도는 367ppm, NO_2^- 농도는 56ppm으로 나타나 주입된 원료에서 부생된 질산의 95.1%가 분해되었음을 확인할 수 있었다.

【발명의 효과】

<50> 전술한 바와 같이, 본 발명에 따라 순수, 적어도 1종의 금속질산염 수용액, 및 암모니아 함유 유체를 초임계수 또는 이에 근접한 조건하에서 연속반응시킴으로써 종래 기술에서 제거될 수 없었던 부생 질소화합물을 나노 크기의 초미립자 금속산화물을 합성함과 동시에 동일 반응기에서 고효율로 분해시킴으로써, 환경오염 문제를 해결하면서 경제적으로 초미립자 금속산화물을 제조할 수 있었다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

250 내지 700℃의 반응온도 및 180 내지 550bar의 반응압력하, 연속반응기를 이용하여 예비가열 및 예비가압된 순수(deionized water), 전체 반응물에 대해 0.01 내지 20 중량%의 금속염을 포함하는 적어도 1종의 금속질산염 수용액, 및 암모니아 함유 유체를 0.01초 내지 10분 동안 연속반응시키고, 상기 반응기로부터 금속산화물을 분리하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 초미립자의 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 반응온도는 250 내지 550℃인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 반응압력은 180 내지 400bar인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 금속은 세륨, 아연, 코발트, 니켈, 구리, 철, 알루미늄, 티탄, 바륨 및 망간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 암모니아 함유 유체는 암모니아수, 암모니아 또는 암모늄염 수용액인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 암모니아 함유 유체 중의 암모니아는 상기 금속질산염에서 부생되는 질소화합물 농도 대비 0.5 내지 3.0몰비인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 7】

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 전 또는 반응 중에 알칼리 또는 산성 용액이 상기 금속질산염 농도 대비 0.1 내지 20몰비로 더욱 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 8】

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 전 또는 반응 중에 수소를 포함하는 환원제 또는 산소를 포함하는 산화제가 상기 금속질산염 농도 대비 0.1 내지 20몰비로 더욱 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.